

Sur les
**Transpositions hydrobenzoïniques
et semipinacoliques**
de deux alcoylhydrobenzoïnes

THÈSE

Pour le Doctorat de l'Université de Paris (Pharmacie)

présentée et soutenue le 1921

PAR

Frédéric BILLARD

Pharmacien de 1^{re} classe

Interne des Hôpitaux

Jury { BEHAL, *président* ;
DELEPINE, *professeur* ;
DAMIENS, *agréé*.

PARIS

TYPOGRAPHIE A. DAVY.

52, rue Madame

1921

Sur les
Transpositions hydrobenzoïniques
et semipinacoliques
de deux alcoylhydrobenzoïnes

THÈSE

Pour le Doctorat de l'Université de Paris (Pharmacie)

présentée et soutenue le

1921

PAR

Frédéric BILLARD

Pharmacien de 1^{re} classe

Interne des Hôpitaux



Jury { BEHAL, *président* ;
DELEPINE, *professeur* ;
DAMIENS, *agrégé*.

PARIS

TYPOGRAPHIE A. DAVY

52, rue Madame

1921

PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. GAUTIER, Doyen, O. ✱, ✱ I.
RADAIS, Assesseur, ✱, ✱ I.
G. DURSENT, Secrétaire, ✱ ✱ I.

PROFESSEURS

MM. GUIGNARD, Membre de l'Institut, C. ✱, ✱ I.	Botanique générale.
VILLIERS, ✱, ✱ I.	Chimie analytique.
N.	Pharmacie galénique.
H. GAUTIER, O. ✱, ✱ I.	Chimie minérale
RADAIS, ✱, ✱ I.	Cryptogamie.
BÉHAL, Membre de l'Institut, C. ✱, ✱ I.	Chimie organique.
PERROT, O. ✱, ✱ I.	Matière médicale.
COUTIÈRE, ✱, ✱ I.	Zoologie.
BERTHELOT, Membre de l'Institut, ✱ I.	Physique.
GRIMBERT, ✱, ✱ I.	Chimie biologique.
LEBEAU, O. ✱, ✱ I.	Pharmacie chimique.
DELÉPINE, ✱, ✱ I.	Hydrologie et Hygiène.
GUERBET, ✱ I.	Toxicologie.

Directeur honoraire : M. GUIGNARD, C. ✱, ✱ I.

Professeur honoraire : M. MOUREU, C. ✱, ✱ I.

CHARGÉS DE COURS

MM. TASSILLY, ✱, ✱ I.	Minéralogie.
MARC HONNORAT, ✱, ✱ I.	Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LUTZ, ✱ I.	Cryptogamie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. BOUGAULT, ✱ I.	MM. LUTZ, ✱ I.
SOMMELET, ✱ I.	GORIS, ✱, ✱ I.
DAMIENS, ✱ A.	LAUNOY, ✱, ✱ A.
TASSILLY, ✱, ✱ I.	HÉRISSEY, ✱, ✱ I.
GUÉRIN, ✱ I.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ, ✱, ✱ I.	Chimie générale.
COUSIN, ✱ I.	Chimie analytique.
SOUÈGES, ✱ A.	Micrographie.
LEROUX, ✱ I.	Physique.
DEVAL, ✱ I.	Microbiologie.
JAVILLIER, ✱, ✱ I.	Travaux généraux de 4 ^e année.

Chef du Laboratoire des examens pratiques : M. JAVILLIER, ✱, ✱ I.

Bibliothécaire en chef : M. DORVEAUX, ✱ I.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR

A. BÉHAL

MEMBRE DE L'INSTITUT

MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

COMMANDEUR DE LA LÉGION D'HONNEUR

Hommage respectueux

A MONSIEUR M. TIFFENEAU

PROFESSEUR AGRÉGÉ A LA FACULTÉ DE MÉDECINE

PHARMACIEN DES HOPITAUX

*A qui je suis heureux d'exprimer ici
ma profonde gratitude pour ses conseils
précieux, l'intérêt qu'il m'a toujours
témoigné et sa constante bienveillance
C'est, pour moi, un devoir et un plaisir
de lui garder une affection dévouée et
respectueuse.*

SUR LES
TRANSPOSITIONS HYDROBENZOÏNIQUES
ET SEMIPINACOLIQUES
DE DEUX ALCOYLHYDROBENZOÏNES

INTRODUCTION

L'étude systématique des transpositions dans la série des alcoylhydrobenzoïnes, entreprise par MM. Tiffeneau et Dorlencourt, puis par M. Orékhoff (1), a montré que ces transpositions peuvent s'effectuer d'après deux modes essentiellement différents suivant la nature du réactif employé et, dans quelques cas exceptionnels, suivant la structure des radicaux substituants.

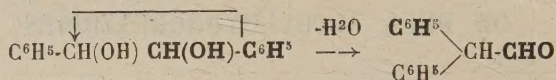
Un premier mode s'observe sous l'action des acides dilués et dans la série des alcoylhydrobenzoïnes non substituées sur le noyau aromatique ; il consiste dans la *transposition hydrobenzoïnique* type, transposition que MM. Tiffeneau et Orékhoff appellent *semihydrobenzoïnique* (2) parce que le radical migrateur appartient à la

(1) TIFFENEAU et DORLENCOURT, *Ann. Chim. Phys.* (8) (1909), t. 16, p. 247 ; ORÉKHOFF, *Bull. Soc. Chim.* (1919), t. 25, pp. 108, 112, 182, 186 ; TIFFENEAU et ORÉKHOFF, *C. R. Ac. Sc.* (1920), t. 171, p. 40).

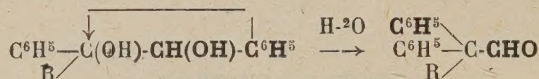
(2) TIFFENEAU et OREKHOFF, *Bull. Soc. Chim.* (Juin 1921).

moitié de la molécule (formulée ici en caractère gras) qui est commune à l'hydrobenzoïne et aux alcoylhydrobenzoïnes.

(I) Transposition hydrobenzoïnique :

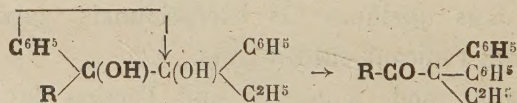


(II) Transposition semihydrobenzoïnique :

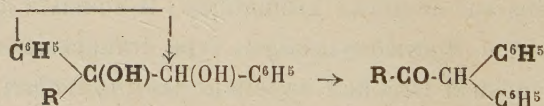


Un deuxième mode s'observe surtout dans l'action des acides concentrés (1) ; il consiste dans une véritable *transposition pinacolique* que MM. Tiffeneau et Orékhoff appellent *semipinacolique*, parce que, dans ce cas, le radical migrateur appartient à la moitié de la molécule (formulée ici en caractère gras) qui est commune aux alcoylhydrobenzoïnes et aux pinacones correspondantes :

(III) Transposition pinacolique :



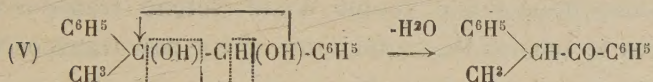
(IV) Transposition semipinacolique :



(1) MM. Orékhoff et Tiffeneau l'ont également observé dans quelques cas particuliers par action des acides dilués, mais seulement avec certaines alcoylhydrobenzoïnes à substitution méthoxylée sur le noyau aromatique *C. R. Ac. Sc.* (1920), t. 171, p. 473.

Ces deux modes de transpositions n'ont été étudiés régulièrement dans la série des alcoylhydrobenzoïnes par les auteurs mentionnés ci-dessus, que pour les dérivés alcoylés suivants : méthyle, éthyle et isobutyle.

D'une façon générale, ces substitutions ne paraissent pas modifier l'orientation générale du premier des modes de transpositions ci-dessus décrits (II) ; mais il n'en est pas de même pour le second mode de transposition (IV) que produit l'action de l'acide sulfurique concentré ; dans ce cas, ni la méthylhydrobenzoïne, ni l'isobutylhydrobenzoïne ne donnent de transposition semipinacologique ; il y a uniquement formation d'alcoyl-désoxybenzoïne d'après le schéma suivant :



Seule l'éthylhydrobenzoïne donne à la fois une éthyl-désoxybenzoïne sans transposition (schéma V) et une diphenylbutanone par transposition semipinacologique (schéma VI).

Il était donc très intéressant de rechercher si les homologues normaux de l'éthylhydrobenzoïne se comportent comme cette dernière ou comme la méthylhydrobenzoïne.

J'ai été ainsi amené à entreprendre l'étude de la *n*-propylhydrobenzoïne et de la *n*-butylhydrobenzoïne. Pour chacun de ces deux glycols, j'ai examiné d'une part, l'action des acides dilués à chaud : sulfurique dilué et oxalique, d'autre part, l'action de l'acide sulfurique concentré à froid.

Dans le premier cas (acide sulfurique dilué et acide oxalique cristallisé à chaud), j'ai obtenu comme avec les autres alcoylhydrobenzoïnes, la formation des alcoyldiphényl-acétaldéhydes correspondantes; il y a donc eu transposition semihydrobenzoïnique comme dans les expériences de MM. Tiffeneau et Dorlencourt, rapportées ci-dessus. Sans doute, ces aldéhydes n'ont pu être identifiées aussi rigoureusement que l'avaient fait les auteurs précédents par transformation en acides correspondants, néanmoins leur identité n'est pas douteuse comme on le verra dans le cours de cette étude.

Je dois signaler, qu'à côté de ces aldéhydes formées suivant le schéma II, j'ai observé la formation en quantité beaucoup plus faible tantôt d'une cétone transposée d'après le schéma IV, tantôt d'une cétone non transposée conformément au schéma V.

De tels résultats ont déjà été obtenus par MM. TIFFENEAU et ORÉKHOFF. Ils s'expliquent ici, dans une certaine mesure, par la nécessité d'employer un acide un peu plus concentré (acide sulfurique au $\frac{1}{4}$ ou au $\frac{1}{3}$, acide oxalique cristallisé) et de recourir à un chauffage plus prolongé.

Dans le second cas (acide sulfurique concentré à froid), j'ai observé, comme pour l'éthylhydrobenzoïne, une double orientation de la réaction; il y a eu tout à la fois formation de diphénylcétones (transposition semipinacolique, schéma IV) et d'alcoylhydrobenzoïnes sans transposition (schéma V).

Ainsi les deux homologues de l'éthylhydrobenzoïne, à chaîne normale, se comportent de la même manière que

ce glycol vis-à-vis des deux séries de réactifs déshydratants examinés ci-dessus, alors que la méthylhydrobenzoïne et l'isobutylhydrobenzoïne se comportent d'une façon spéciale en ce qui concerne l'action d'un des réactifs (acide sulfurique concentré à froid).

Il ne m'appartient pas de rechercher ici pourquoi ces deux alcoylhydrobenzoïnes, que je n'ai pas étudiées spécialement, ne se comportent pas comme les trois glycols précédents vis-à-vis de l'acide sulfurique concentré. Toutefois, je crois pouvoir conclure de l'étude systématique que j'ai faite de la *n*-propylhydrobenzoïne et de la *n*-butylhydrobenzoïne, que l'on ne saurait invoquer ici l'ingénieuse interprétation proposée par Meerwein (1) pour expliquer, dans la série pinacolique, les différences de résistances des oxhydyles différemment substitués puisque, dans cette hypothèse, cette résistance ne saurait être la même pour deux homologues successifs, alors que les trois homologues éthyle, propyle et butyle se comportent exactement de la même façon.

Jé me borne donc, pour le moment, à signaler sans chercher à les expliquer, les différences que présentent ces trois alcoylhydrobenzoïnes avec la méthylhydrobenzoïne et l'isobutylhydrobenzoïne, en ce qui concerne l'action de l'acide sulfurique concentré à froid.

(1) MEERWEIN, *Liebig Annalen* (1919), t. 419, p. 121.

PLAN

CHAPITRE PREMIER. — Etude de la *n. Propylhydrobenzoïne*

§ 1. — *n. Propylhydrobenzoïne.*

Préparation et propriétés.

§ 2. — Etude de la déshydratation par SO^4H^2 concentré et à froid.

A. Action de SO^4H^2 concentré : préparation et séparation des semicarbazones.

a) Semicarbazone fusible à 125° : (propyldésoxybenzoïne).

b) Semicarbazone fusible à $191-192^{\circ}$: (diphénylpentanone).

B. Propyldésoxybenzoïne.

a) Semicarbazone.

b) Action de C^6H^5Br : triphénylpentanol.

C. Diphényl (1.1.) pentanone (2).

a) Diphényl (1.1.) pentanol (2).

b) Diphényl (1.1.) pentanone, semicarbazone et oxime.

§ 3. Étude de la déshydratation par SO^4H^2 au $1/4$ et par l'acide oxalique cristallisé à chaud.

A. Action de l'acide sulfurique au $1/4$.

B. Action de l'acide oxalique cristallisé : préparation et séparation des semicarbazones.

a) Semicarbazone fusible à $191-192^{\circ}$: (diphénylpentanone).

b) Semicarbazone fusible à 139° ; hydrolyse : diphénylpropylacétaldéhyde et oxime.

CHAPITRE II. — Étude de la *n. Butylhydrobenzoïne*.

§ 1. — *n. Butylhydrobenzoïne*.

Préparation et propriétés.

§ 2. — *Étude de la déshydratation par SO^4H^2 concentré à froid*.

A. Action de SO^4H^2 concentré.

a) Étude de la partie cristallisée : butyldés-oxybenzoïne, action de C^6H^5Br .

b) Étude de la partie liquide ; semicarbazone ; oxime ; hydrolyse ; diphénylhexanone.

B. *n. Butyldésoxybenzoïne*.

a) Essais de préparation de semicarbazone et d'oxime.

b) Action de C^6H^5Br : triphénylhexanol.

C. Diphényl (1.1.) hexanone (2).

a) Diphényl (1.1.) hexanol (2).

b) Diphényl (1.1.) hexanone (2) ; semicarbazone et oxime.

§ 3. — *Étude de la déshydratation par l'acide oxalique cristallisé*.

A. Action de l'acide oxalique cristallisé.

a) Étude la partie cristallisée : butyldésoxybenzoïne.

b) Étude de la partie liquide : préparation et purification de la semicarbazone.

c) Hydrolyse de la semicarbazone : diphénylbutylacétaldéhyde et oxime.

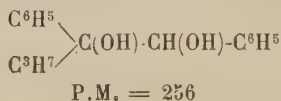
Conclusions.

CHAPITRE PREMIER

ETUDE DE LA N. PROPYLHYDROBENZOÏNE

§ 1. — N. Propylhydrobenzoïne

Syn : Diphényl (1.2.) pentanediol (1.2)



Ce glycol s'obtient en faisant réagir l'iodure de propylmagnésium sur la benzoïne.

Préparation. — Dans un ballon contenant de l'iodure de propylmagnésium préparé avec 18 grammes de magnésium et 140 grammes d'iodure de propyle, on ajoute par petites portions, 53 grammes de benzoïne pulvérisée; on termine l'opération par un chauffage assez long, 3 à 4 h. au bain-marie.

On décompose le magnésien par la glace et l'acide sulfurique dilué; on décante la couche étherée en ajoutant un peu d'éther s'il est nécessaire, pour dissoudre complètement le glycol; on épuise les eaux-mères à l'éther. Les éthers réunis sont lavés au bisulfite de soude, au carbonate de soude, à l'eau, séchés et évaporés. On obtient un résidu solide, jaunâtre, que l'on fait cristalliser dans l'alcool éthylique.

Le rendement en glycol pur est de 41 grammes (soit 64 p. 100 de la théorie).

Propriétés. — Après plusieurs cristallisations dans l'alcool éthylique, le diphénylpropylglycol forme des aiguilles blanches légères, fusibles à 119° au bain sulfurique; il est très soluble dans l'éther, l'alcool et le benzène bouillant, très peu soluble dans l'alcool froid et l'éther de pétrole.

Analyse :

Substance:.....	0,1315
CO ²	0,3825
H ² O.....	0,094

Soit en centièmes :	Trouvé :	Calculé pour C ¹⁷ H ²⁰ O ² :
C.....	79,32	79,68
H.....	7,93	7,81

§ 2. — Étude de la déshydratation par l'acide sulfurique concentré et à froid

A. Action de l'acide sulfurique concentré.

Dans un vase contenant 100 cc. d'acide sulfurique concentré, maintenu à 0° dans la glace, on introduit par petites fractions de 1 gramme environ et en agitant continuellement, 24 gr. de glycol pur et finement pulvérisé. Le glycol se dissout facilement et totalement en développant une belle coloration rouge violacé qui passe peu à peu au rouge sang. On abandonne le tout à la température ordinaire pendant une heure et on verse dans 2 litres d'eau glacée; la coloration disparaît et l'émulsion blan-

châtre obtenue est épuisée soigneusement par l'éther. L'éther est séché et évaporé. Le résidu de l'évaporation est une huile jaunâtre qui ne cristallise pas spontanément. (Rendement : 20 gr.).

On rectifie par distillation dans le vide et on recueille la portion passant entre 200° et 206° sous 30 mm. ; c'est un liquide huileux, presque incolore (Rendement : 17 gr. 50).

J'ai soumis cette huile distillée à l'action de la semicarbazide. Après quelques tâtonnements et dans le but de séparer la semicarbazone de l'une des cétones dont la formation est plus rapide, j'ai traité ce liquide par une quantité insuffisante de semicarbazide, puis ultérieurement, la partie non combinée a été traitée par un excès de réactif.

J'ai dissous la totalité de l'huile dans l'alcool à 95°, j'ai ajouté 5 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et 4 gr. d'acétate de sodium dissous dans la plus petite quantité d'eau possible. La liqueur additionnée d'alcool jusqu'à limpidité, filtrée rapidement et abandonnée 24 heures, fournit un abondant dépôt de cristaux qui, filtrés et séchés, fondent vers 183° (rendement 9 gr.). Après plusieurs cristallisations dans l'alcool éthylique, j'ai obtenu des cristaux très fins, fusibles à 191°-192° au bain sulfurique, peu solubles dans l'alcool bouillant (32 parties d'alcool à 80°), très peu solubles, dans l'alcool froid.

J'ai versé le filtrat alcoolique de cette semicarbazone, dans un grand excès d'eau; il s'est séparé une huile épaisse que j'ai enlevée par l'éther; le résidu de l'évaporation de l'éther, dissous dans l'alcool à 95° et traité comme précédemment par 5 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et 4 gr. d'acétate de sodium en solution aqueuse concen-

trée, m'a donné au bout de 24 heures un dépôt cristallin peu abondant que j'ai séparé par filtration; dans la liqueur filtrée, par addition d'eau à 24 heures d'intervalle, j'ai obtenu deux nouvelles portions cristallisées.

Par une cristallisation fractionnée dans l'alcool, j'ai obtenu une petite quantité de la semicarbazone fusible à 191° et une nouvelle semicarbazone impure, fusible vers 98° , extrêmement soluble dans l'alcool et le benzène bouillant, soluble dans l'alcool froid, peu soluble dans l'éther de pétrole. Recristallisée dans ce dernier solvant bouillant, cette nouvelle semicarbazone fond à 124° - 125° au bain sulfurique.

En raison de l'extraction difficile de cette semicarbazone de ses eaux-mères alcooliques, je n'ai pu établir rigoureusement les proportions des deux semicarbazones; pour la première, fusible à 191° , le rendement est d'environ 11 gr. 50, tandis que pour la seconde, fusible à 124 - 125° , je n'ai obtenu que très peu de produit pur.

a) *Semicarbazone fusible à 124 - 125° .
(propyldésoxybenzoïne).*

Cette semicarbazone est très soluble dans l'alcool bouillant (moins de son poids), et dans le benzène bouillant; elle est facilement soluble dans l'alcool froid, moins soluble dans l'éther de pétrole.

Cette semicarbazone a été identifiée avec la semicarbazone de la propyldésoxybenzoïne, préparée et décrite plus loin, fusible à 125° au bain sulfurique; un mélange à parties égales de ces deux produits n'accuse pas d'abaissement du point de fusion.

b) Semicarbazone fusible à 191-192°

(Diphényl 1.1. pentanone 2).

Cette semicarbazone est peu soluble dans l'alcool bouillant (1 p. 32), très peu soluble dans l'alcool froid (1 p. 160); elle a été identifiée avec la semicarbazone de la diphényl-(1.1.) pentanone (2), préparée et décrite plus loin.

J'ai hydrolysé cette semicarbazone par l'acide sulfurique au 1/5. On chauffe à reflux 8 gr. de semicarbazone avec 20 gr. d'acide sulfurique concentré étendu de 80 cc. d'eau; les cristaux se liquéfient en une huile incolore; on cesse le chauffage au bout d'une demi-heure et la solution refroidie est épuisée à l'éther; l'éther séché et évaporé abandonne un résidu huileux que l'on rectifie dans le vide. La presque totalité du produit passe entre 187 et 188° sous 15 mm. et constitue une huile assez fluide, incolore, à peu près inodore, ne cristallisant pas, même après refroidissement à — 15°, et dont la densité à 0° est de 1.055.

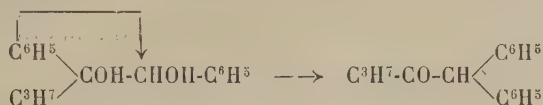
Ce produit a été identifié avec la diphényl (1.1.) pentanone (2), que j'ai préparée synthétiquement (voir ci-après), et qui possède les mêmes constantes physiques et donne la même semicarbazone.

En résumé, on voit que sous l'action de l'acide sulfurique concentré, la n. propylhydrobenzoïne fournit deux cétones:

1° la diphényl (1.2.) pentanone (1) ou propyldésoxybenzoïne obtenue sans transposition

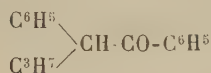


2° la diphenyl (1.1.) pentanone (2), constituant un peu plus de 50 p. 100 du produit de deshydratation et obtenue par transposition du groupe phenyle.



B. — n. Propyldésoxybenzoïne

Syn. Diphenyl (1.2.) pentanone (1.)



P.M. = 238

La propyldésoxybenzoïne, utilisée dans les réactions ci-dessous, a été préparée selon les indications de E. Bischoff (1), par l'action de l'iodure de propyle sur la désoxybenzoïne sodée. Le produit obtenu fondait à 33-34°. Sa caractérisation, en vue de l'identification avec la cétone obtenue ci-dessus (semicarbazone fusible à 124-125°), a été effectuée par sa transformation d'une part en semicarbazone et d'autre part en alcool tertiaire par le bromure de phénylmagnésium.

a) Semicarbazone de la propyldésoxybenzoïne

Cette semicarbazone a été préparée en vue de son identification avec la semicarbazone fusible à 124-125°, obtenue précédemment.

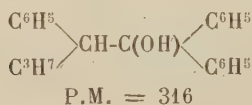
(1) E. BISCHOFF. *D. ch. G.*, t. XXII, p. 346.

Elle s'obtient assez difficilement; je l'ai préparée à chaud, par une réaction très prolongée; 2 gr. 50 de propyldésoxybenzoïne dissous dans 15 cc. d'alcool à 95° et additionnés de 2 gr. 50 de chlorhydrate de semicarbazide et de 2 gr. d'acétate de sodium dissous dans la plus petite quantité d'eau possible ont été chauffés 40 heures environ au bain-marie à reflux. On additionne de 100 cc. d'eau et on évapore l'alcool au bain-marie. On reprend par l'éther; l'évaporation de l'éther laisse un résidu épais qui cristallise lentement; les cristaux séchés sur une assiette poreuse fondent vers 100°. On les fait cristalliser dans l'alcool à 80°, où ils sont très solubles, ou de préférence dans l'éther de pétrole qui donne des cristaux fusibles à 125° au bain sulfurique.

La semicarbazone de la propyldésoxybenzoïne est très soluble dans le benzène bouillant, un peu moins soluble dans l'alcool froid et surtout dans l'éther de pétrole. Elle se dissout dans moins de son poids d'alcool à 80° bouillant.

b) *Action du bromure de phénylmagnésium
sur la propyldésoxybenzoïne.*

Triphényl (1.1.2) pentanol (1.)



Dans un ballon contenant du bromure de phénylmagnésium, préparé avec 1 gr. de magnésium et 6 gr. 50 de bromure de phényle, on ajoute en trois ou quatre fois, 4 gr. 80 de propyldésoxybenzoïne; la réaction, peu vive,

est terminée par un chauffage d'une heure au bain-marie. On décompose le magnésien et on épuise à l'éther ; on obtient, après élimination de l'éther, un résidu pâteux et coloré que l'on sèche sur une assiette poreuse et qui donne le lendemain une masse cristalline que l'on purifie dans l'alcool éthylique bouillant. On obtient, après plusieurs cristallisations dans ce solvant, des cristaux de triphénylpentanol fusibles à 106°, très solubles dans l'alcool bouillant, peu solubles dans l'alcool froid.

Analyse :

Substance	0, 467
CO ²	0, 5315
H ² O	0, 116

Soit, en centièmes : Trouvé : Calculé pour C²³H²⁴O :

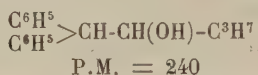
C	86,78	87,34
H	7,71	7,59

C. — Etude de la Diphénylpentanone.



La diphénylpentanone a été étudiée en vue de l'identification avec la cétone (semicarbazone F. 191°-192°) obtenue ci-dessus dans la déshydratation de la propylhydrobenzoïne. J'ai d'abord préparé le diphénylpentanol par l'action de l'iodure de propylmagnésium sur l'aldéhyde diphénylacétique, puis j'ai oxydé cet alcool par le mélange chromique.

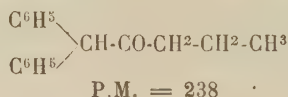
a) *Diphényl (1.1). pentanol (2.)*



L'aldéhyde diphénylacétique qui m'a servi de point de départ a été préparée suivant les indications de M. Sommelet (1).

Dans un ballon contenant de l'iodure de propylmagnésium, préparé avec 3 gr. 60 de magnésium et 27 gr. d'iodure de propyle, on laisse tomber très lentement 20 gr. d'aldéhyde diphénylacétique. La réaction est très vive; on la termine par un chauffage de 1 heure environ au bain-marie. On décompose le magnésien et on épuise à l'éther; l'évaporation de l'éther soigneusement séché, laisse un résidu huileux qui ne cristallise pas spontanément. On le rectifie par distillation sous pression réduite; la plus grande partie du produit passe entre 190 et 195° sous 18 mm. Le résidu est assez abondant et le rendement médiocre. Par une seconde distillation, on recueille une portion de produit pur qui passe entre 189 et 190° sous 13 mm. C'est un liquide épais, légèrement jaune, ne cristallisant pas même après refroidissement à — 15° et dont la densité à 0° est de 1,05.

b) *Diphényl (1.1.) pentanone (2.)*



(1) SOMMELET, *Ann. Chim. Phys.*, (8), t. IX, p. 484.

On dissout 10 gr. de diphénylpentanol dans 100 c.c. d'acide acétique pur; on fait, d'autre part, une solution de 5 gr. d'anhydride chromique dans 5 c.c. d'eau distillée. On ajoute dans la solution acétique, la solution d'acide chromique par petites quantités et très lentement; le liquide vire peu à peu au vert franc et quand la totalité de l'acide chromique a été ajoutée, on termine la réaction en chauffant à très légère ébullition pendant une heure, dans un ballon surmonté d'un tube réfrigérant.

Quand la solution est refroidie, on la traite par un grand excès d'eau et on épuise soigneusement à l'éther. L'éther neutralisé soigneusement, séché et évaporé abandonne un résidu huileux que l'on rectifie dans le vide. On recueille la plus grande partie du produit entre 185 et 192° sous 15 mm.; c'est un liquide légèrement jaune, assez fluide, qui donne très rapidement une semicarbazone et une oxime bien cristallisées.

Semicarbazone de la diphényl (1.1.) pentanone (2). — On mélange les deux solutions suivantes : 6 gr. de cétone dans 20 cc. d'alcool à 95°, 4 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et 3 gr. 50 d'acétate de sodium dans la plus petite quantité d'eau possible. On ajoute de l'alcool à 95° pour obtenir une solution limpide, on filtre et on abandonne à cristallisation.

Le produit obtenu est recristallisé dans l'alcool; il fond à 191-192°.

Cette semicarbazone est peu soluble dans l'alcool : 1 gr. se dissout dans 33 c.c. d'alcool à 80° bouillant et dans 160 c.c. d'alcool froid.

Dosage d'azote : (DUMAS.)

Substance.....	0,4125
N. Volume.....	14 cc.
H.....	759 mm.
T. (eau).....	21°
T. ambiante.....	23°

N°/o : 14,075.

Calculé pour $C^{18}H^{21}N^3O$: 14,23.

Si l'on traite cette semicarbazone par l'acide sulfurique dilué au 1/5, on obtient après 3/4 d'heure d'ébullition à reflux, une huile incolore que l'on extrait à l'éther. Après évaporation du solvant, on rectifie le résidu huileux par distillation sous pression réduite ; la presque totalité passe entre 185 et 186° sous 13 mm. ; c'est un liquide incolore, à peu près inodore, ne cristallisant pas après refroidissement à — 15° et dont la densité à 0° est de 1.057. *

Oxime de la diphényl (1.1.) pentanone (2.) — On chauffe au bain-marie à reflux, 1 gr. 50 de diphénylpentanone avec une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine alcalinisée légèrement par la soude. Après quelques heures d'ébullition, on traite par 100 cc. d'eau froide et on épuise soigneusement à l'éther. L'éther évaporé laisse un résidu qui cristallise lentement imprégné d'huile ; les cristaux séchés sur assiette et recristallisés dans l'alcool bouillant fondent à 106-107°. Ils sont peu solubles dans l'alcool froid, solubles dans un peu plus de trois parties d'alcool à 80° bouillant, très solubles dans le benzène bouillant.

§ 3. — *Etude de la déshydration par l'acide sulfurique dilué et par l'acide oxalique cristallisé à chaud.*

J'ai étudié successivement, sur la propylhydrobenzoïne, l'action à l'ébullition de l'acide sulfurique au 1/4 et de l'acide oxalique à chaud. Ces deux réactifs m'ont donné des résultats sensiblement voisins.

A. — Action de l'acide sulfurique dilué.

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant et contenant 50 grammes de propylhydrobenzoïne pulvérisé, on introduit 80 gr. d'acide sulfurique dilué dans 240 gr. d'eau. On porte à l'ébullition de manière à ce que la masse soit bien agitée et on l'y maintient environ 6 heures ; un chauffage écourté laisserait une partie du glycol non altéré. Après refroidissement, on verse dans un excès d'eau et on épuise à l'éther. L'éther, neutralisé par une solution de carbonate de soude, lavé et séché soigneusement, est évaporé au bain-marie. Le résidu de l'évaporation est une huile jaunâtre qui, rectifiée par distillation dans le vide, passe presque entièrement entre 190-200° sous 20 mm. et constitue une huile très visqueuse, fournissant facilement une semicarbazone fusible à 139° qui n'est autre que le semicarbazone de la diphenylpropyl-acétaldehyde étudiée ci-dessous.

B. -- Action de l'acide oxalique cristallisé.

J'ai traité 40 gr. de propylhydrobenzoïne à l'ébullition pendant 6 à 7 heures par l'acide oxalique cristallisé, fondu dans son eau de cristallisation. On isole le produit de la réaction comme il est dit plus loin pour la butylhydrobenzoïne. J'ai ainsi obtenu un produit huileux bouillant entre 185 et 200° sous 15 mm.

J'ai soumis cette huile distillée à l'action de la semicarbazide; j'ai dissous 6 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et 5 gr. d'acétate de sodium dans la plus petite quantité d'eau possible et j'ai ajouté une solution alcoolique de 12 gr. de l'huile de déshydratation. Après addition d'alcool pour obtenir une liqueur limpide, j'ai abandonné 24 heures. J'ai recueilli des cristaux blancs qui, après cristallisation dans l'alcool fondent lentement vers 132-133° avec ramollissement vers 120°.

J'ai procédé à quelques essais de solubilité dans l'alcool à 80°; j'ai pu, en traitant une petite quantité du produit par un grand excès de ce solvant (1 gr. dans 20 cc.), recueillir, par cristallisation rapide dans le liquide brusquement refroidi, des cristaux fusibles à 191-192°.

J'ai opéré de la même manière sur la totalité de la semicarbazone que j'avais obtenue (20 gr.). J'ai séparé ainsi 4 gr. de produit fusible à 191-192°. J'ai évaporé les eaux-mères de la cristallisation au bain-marie bouillant; j'ai obtenu un résidu que j'ai traité comme précédemment par l'alcool à 80° et suivant les mêmes proportions. J'ai recueilli ainsi une seconde portion qui, purifiée, m'a

donné une nouvelle quantité du même produit fusible à 191-192°.

J'ai réuni toutes les eaux-mères alcooliques. Le résidu de leur évaporation, recristallisé deux fois dans l'alcool m'a donné 12 gr. d'une semicarbazone fusible 139°.

a) *Semicarbazone fusible à 191-192° : semicarbazone de la diphenyl (1.1.) pentanone (2).*

Cette semicarbazone a été identifiée avec la semicarbazone de la diphenyl (1.1.) pentanone (2), par le point de fusion de leur mélange. De plus, hydrolysée par l'acide sulfurique au 1/5, elle donne une huile qui, sous l'action de l'hydroxylamine, fournit une oxime cristallisée fusible à 107°, identique à l'oxime de la diphenylpentanone préparée synthétiquement.

b) *Semicarbazone fusible à 139° : semicarbazone de la diphenyl propylacétaldéhyde.*

Cette semicarbazone est assez soluble dans la benzène et l'éther de pétrole bouillant ; 1 gr. se dissout dans 2 c.c. 7 d'alcool à 80° bouillant, sa solubilité est moindre à froid : 1 gr. 80 dans 100 cc.

Dosage d'azote : (DUMAS.)

Substance.....	0,177
N. Volume	22 cc. 2
H	757 mm.
T. (eau).....	23°
T. ambiante.....	26°

N°/o : 13,94. Calculé pour $C^{16}H^{21}N^3O$: 14,23.

Hydrolyse : isolement de la diphénylpropylacétaldéhyde. — Cette semicarbazone s'hydrolyse assez difficilement : traitée à l'ébullition par l'acide sulfurique au 1/4 pendant une heure, elle fournit une huile incolore que l'on enlève à l'éther. Le résidu huileux rectifié dans le vide passe presque entièrement entre 187° et 189° sous 15 mm. C'est un liquide visqueux relativement peu soluble dans l'alcool à 95° et de densité : 1.070 à 0°.

Oxime de la diphénylpropylacétaldéhyde. — J'ai préparé une oxime en traitant 2 gr. de cette huile distillée par une solution alcalinisée de 2 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine, au bain-marie, pendant une dizaine d'heures. L'huile extraite à la manière ordinaire cristallise complètement et donne par purification dans l'alcool bouillant des cristaux fusibles à 117°.

J'ai considéré cette semicarbazone et cette oxime comme correspondant à la diphénylpropylacétaldéhyde, mais la nature de ce dernier produit n'a pas été déterminée d'une façon rigoureuse; diverses méthodes d'oxydation n'ont pas donné de résultats : mélange chromique, oxydation argentique (1).

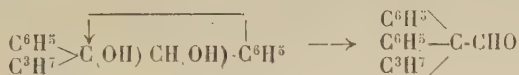
C'est surtout par la formation de semicarbazone et d'oxime qui ont été analysées que l'on déduit la formule de ce composé : $C_{17}H_{18}O$. Or, à cette formule et dans cette série, il ne peut exister comme substance capable de donner une semicarbazone et une oxime que les trois produits formulés ci-dessous :

(1) DÉLÉPINE et C. BONNET, *C. R. Acad. Sc.*, t. CXLIX, p. 39.

(I)	$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_5 \\ \text{C}^3\text{H}_7 \end{array} \text{CH-CO-C}^6\text{H}_5$	F. 33°	Semicarb. F. 125°	Oxime F. 100° (1)
	<i>n</i> -Propyldesoxybenzoïne.			
(II)	$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_5 \\ \text{C}^3\text{H}_7\text{-CO-CH} \end{array} \begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_5 \\ \text{C}^6\text{H}_5 \end{array}$	Eb. 185-186° (13 mm.)	Semicarb. F. 191°-192°	Oxime F. 107°
	Diphényl (11) pentanone (2)			
(III)	$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_5 \\ \text{C}^3\text{H}_7 \\ \text{C}^6\text{H}_5 \end{array} \text{C CHO}$	Eb. 187°-189° (15 mm.)	Semicarb. F. 139°	Oxime F. 117°
	Diphényl- <i>n</i> -propylacétaldéhyde.			

De ces trois corps, les deux premiers ont été identifiés avec les mêmes substances obtenues synthétiquement; il ne reste donc, pour le troisième, que la dernière formule (III).

En résumé, le produit de déshydratation du diphényl-propylglycol par l'acide sulfurique au 1/4 est constitué par de la diphénylpropylacétaldéhyde; par l'acide oxalique cristallisé, on obtient, en outre, une petite quantité de diphénylpentanone (1/5 environ).

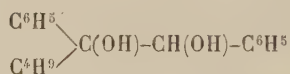


CHAPITRE II

ETUDE DE LA N. BUTYLHYDROBENZOÏNE

§ 1. — N. Butylhydrobenzoïne

Syn. : Diphényl (1,2) hexanediol (1,2) :



Ce glycol s'obtient en faisant réagir l'iodure de butylmagnésium sur la benzoïne.

Préparation. — Dans un ballon contenant de l'iodure de butylmagnésium, préparé avec 48 grammes de magnésium et 150 grammes d'iodure de butyle, on ajoute par petites portions 53 grammes de benzoïne pulvérisée ; on termine par un chauffage d'au moins 4 heures au bain-marie.

Après avoir décomposé le magnésien à la manière ordinaire, on élimine complètement l'éther au bain-marie et on essore le glycol rassemblé à la surface des eaux-mères ; on le sèche à l'air ou à une douce chaleur et on le fait cristalliser dans l'alcool éthylique.

Le rendement en glycol pur est de 46 grammes, soit 68 0/0 de la théorie.

Propriétés. — Après plusieurs cristallisations dans l'al-

cool éthylique, le diphénylbutylglycol forme des aiguilles blanches, légères, fusibles à 125° au bain sulfurique : il est très soluble dans l'alcool et le benzène bouillant, peu soluble dans l'alcool froid et l'éther de pétrole ; il est assez peu soluble dans l'éther : 1 gr. pour 18.

Analyse :

Substance.....	0,154
CO ²	0,4493
H ² O.....	0,4105

Soit, en centièmes : Trouvé : Calculé pour C¹⁸H²²O² :

C.....	79,60	80,00
H.....	7,97	8,14

§ 2. — *Étude de la déshydratation
par l'acide sulfurique concentré et à froid*

A. Action de l'acide sulfurique concentré.

Dans un vase contenant 200 cc. d'acide sulfurique pur et concentré, maintenu dans la glace, on introduit par petites portions et en agitant continuellement, 45 gr. de butylhydrobenzoïne très finement pulvérisée. Le glycol se colore en rouge violacé et se dissout totalement dans l'acide. L'opération terminée, on abandonne le tout à la température ordinaire pendant environ une heure et on verse le tout dans 2 litres d'eau glacée. La coloration disparaît et on obtient une émulsion laiteuse que l'on épuise soigneusement par l'éther. L'éther neutralisé, lavé et séché, est évaporé au bain-marie et laisse un résidu visqueux et jaunâtre que l'on verse chaud dans un cristalli-

soir, par refroidissement et rapidement, on obtient une masse cristalline imprégnée d'huile. Le rendement est de 37 gr. (= 88 0/0 de la théorie). On étale cette pâte sur une assiette poreuse qui absorbe la partie huileuse; au bout de 24 heures, les cristaux séchés sont détachés de l'assiette et celle-ci brisée en menus morceaux, est introduite dans un lixiviateur et épuisée à l'éther.

a) *Examen de la partie cristallisée du produit de déshydratation.*

La partie solide cristallisée du produit de déshydratation, recueillie sur l'assiette, est purifiée par dissolution dans l'alcool éthylique bouillant; après cristallisation, on obtient de beaux prismes enchevêtrés fusibles à 64° sur le mercure. Ils sont extrêmement solubles dans l'alcool bouillant, très solubles dans le benzène et l'éther de pétrole bouillant, solubles dans 20 parties environ d'alcool froid à 80°.

Ce produit a été identifié avec la butyldésoxybenzoïne préparée et décrite plus loin, par le point de fusion du mélange et par l'identité des alcools tertiaires que forment chacun de ces produits par l'action du bromure de phénylmagnésium.

Les essais de préparation d'une semicarbazone n'ont pas donné de résultats; à froid, après huit jours de contact, à chaud, avec un grand excès de semicarbazide et un chauffage de 40 heures environ, on a retiré le produit non transformé.

Il en a été de même pour la préparation d'une oxime

après 5 jours de chauffage et un grand excès d'hydroxylamine.

Action du bromure de phénylmagnésium. — Dans un ballon contenant du bromure de phénylmagnésium préparé avec 1 gr. de magnésium et 6 gr. 50 de bromure de phényle, on ajoute en 3 ou 4 fois, 5 gr. du produit fusible à 64°, provenant de la déshydratation de la butylhydrobenzoïne; on termine l'opération par un chauffage d'une heure au plus au bain-marie. Après avoir décomposé le magnésien, on épuise à l'éther, on sèche et on évapore dans le vide. La masse brune résiduelle, séchée sur une assiette poreuse, fournit le lendemain des cristaux blancs fusibles vers 110° : ces cristaux après purification dans l'alcool, fondent à 115°. On les a identifiés avec les cristaux de triphényl (1.1.2.) hexanol (1.) préparés synthétiquement et décrits plus loin:

b) *Examen de la partie huileuse du produit de déshydratation*

L'assiette poreuse, qui avait absorbé la partie huileuse du produit de déshydratation, est épuisée à l'éther. On évapore cette solution étherée qui laisse un résidu jaunâtre. Si on abandonne cette huile pendant une dizaine de jours, on obtient un léger dépôt de cristaux que l'on isole et que l'on identifie aisément avec la butyldésoxybenzoïne.

On obtient ainsi 12 gr. 50 d'huile qui, sous l'action de l'hydroxylamine et de la semicarbazide donne une oxime et une semicarbazone bien cristallisées.

On dissout 10 gr. de cette huile dans 25 cc. d'alcool à 95°, on ajoute une solution de 6 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et de 5 gr. d'acétate de sodium dans la plus petite quantité d'eau possible. La liqueur, additionnée d'alcool jusqu'à limpidité et filtrée, est abandonnée à la température ordinaire. Au bout de 24 heures, les cristaux formés sont recueillis et recristallisés dans l'alcool; la semicarbazone obtenue fond à 158°-159°.

Cette semicarbazone a été identifiée avec la semicarbazone de la diphényl₁₁-hexanone₂ préparée synthétiquement, un mélange des deux corps n'accuse pas d'abaissement du point de fusion.

On hydrolyse 8 gr. de cette semicarbazone en la chauffant avec de l'acide sulfurique au 1/5, pendant une demi-heure à reflux; on obtient ainsi une huile incolore que l'on enlève à l'éther; après épuisement des eaux-mères, l'éther neutralisé, lavé et séché est évaporé au bain-marie. Le résidu cristallise spontanément à la température ordinaire et les cristaux séchés sont fusibles à 37° sur le mercure. Ils sont très solubles dans l'alcool éthylique et le benzène bouillant, solubles facilement dans tous les réactifs usuels.

Ces cristaux ont été identifiés avec la diphényl (1.1) hexanone (2) qui a le même point de fusion et les mêmes caractères de solubilité; un mélange de ces deux produits n'accuse pas d'abaissement du point de fusion.

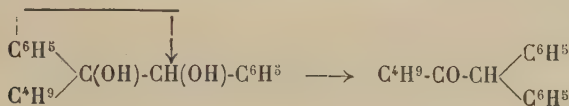
En résumé, bien que la séparation ci-dessus ne soit pas absolument intégrale, elle permet cependant de conclure que par l'action de l'acide sulfurique concentré à froid,

la *n*-butylhydrobenzoïne donne un produit de déshydratation constitué par :

la diphényl_{1,2}-hexanone₁ ou butyldésoxybenzoïne formée sans transposition dans la proportion de 2/3.

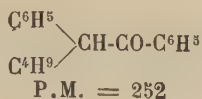


la diphényl_{1,1}-hexanone₂, par transposition du groupe phényle, dans la proportion de 1/3.



B. — *n*. Butyldésoxybenzoïne

Syn : Diphényl (1.2.) hexanone (1.)



J'ai préparé la butyldésoxybenzoïne en vue de son identification avec le produit de déshydratation de la butylhydrobenzoïne, fusible à 64°; cette cétone a été obtenue synthétiquement en faisant réagir le bromure de butyle sur la désoxybenzoïne sodée.

Préparation. — Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux, on prépare une solution d'éthylate de sodium avec 4 gr. 60 de sodium et 60 cc. d'alcool éthylique absolu, puis on ajoute 20 gr. de désoxybenzoïne. On porte le tout au bain-marie bouillant et quand la solution est

complète, on ajoute 28 gr. de bromure de butyle, on chauffe ensuite pendant environ trois heures. La réaction terminée, on verse dans un grand excès d'eau et on épuise à l'éther. L'éther séché et évaporé laisse un résidu que l'on rectifie par distillation dans le vide et qui passe presque entièrement entre 208° et 213° sous 20 mm. Il cristallise aussitôt en une masse blanche, à peine huileuse. Le rendement est de 22 gr. (86 0/0 de la théorie).

La masse cristalline, écrasée et séchée sur une assiette poreuse, est purifiée par cristallisation dans l'alcool bouillant.

Propriétés. — Après plusieurs cristallisations, la butyl-désoxybenzoïne donne de beaux prismes fusibles à 64° sur le mercure, solubles dans 20 parties d'alcool froid, extrêmement soluble dans l'alcool, le benzène et l'éther de pétrole bouillant.

Analyse :

Substance	0,141	
CO ²	0,4395	
H ² O	0,1025	
Soit en centièmes	Trouvé :	Calculé pour C ¹⁸ H ²⁰ O :
C	85,00	85,71
H	8,07	7,93

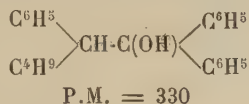
Essai de préparation d'une semicarbazone. — On a chauffé au bain-marie bouillant pendant 40 heures, 1 gr. 25 de butyl-désoxybenzoïne dissoute dans 10 cc. d'alcool à 95° et 2 gr. 50 de chlorhydrate de semicarbazide additionnés de 2 gr. d'acétate de sodium et dissous dans la plus petite quantité d'eau possible; après traitement ordinaire et extraction à l'éther, on a recueilli des cris-

taux fusibles à 64° qui n'étaient que de la butyldésoxybenzoïne non transformée.

Es ai de préparation d'une oxime. — On a chauffé au bain-marie bouillant pendant 40 heures, 2 gr. 50 de butyldésoxybenzoïne avec 1 gr. 50 de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous dans 15 cc. d'alcool à 80° et légèrement alcalinisé par la soude. Comme le conseille V. Meyer et L. Oelkers (1), on a ajouté pendant 5 jours, chaque matin, 1 gr. 50 d'hydroxylamine. Au bout de ce temps, on a recueilli, comme dans l'essai précédent de la butyldésoxybenzoïne non transformée.

Action du bromure de phénylmagnésium

Triphényl (1.1.2) hexanol (I).



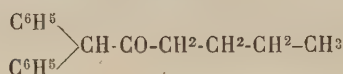
On a fait réagir 5 gr. de butyldésoxybenzoïne sur du bromure de phénylmagnésium préparé avec 1 gr. de magnésium et 6 gr. 50 de bromure de phényle, en terminant la réaction par un chauffage d'environ 1 heure au bain-marie. Le magnésien décomposé à la manière ordinaire et épuisé à l'éther donne une masse pâteuse que l'on étale sur une assiette poreuse et qui fournit au bout de 24 heures des cristaux que l'on purifie dans l'alcool bouillant. On obtient un produit fusible à 115°, ce sont des cristaux de triphénylhexanol, très solubles dans l'alcool bouillant, peu solubles dans l'alcool froid.

(1) V. MEYER et OELKERS. *D. ch. G.*, t. XXI (1888), p. 1299.

Analyse :

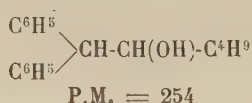
Substance :.....	0.128	
CO ²	0.4075	
H ² O	0.090	
Soit en centièmes :	Trouvé :	Calculé pour C ²⁴ H ²⁶ O
C.....	86.82	87.27
H.....	7.81	7.87

C. — Étude de la **Diphényl (I. I.) hexanone (2)**.



La diphénylhéxanone a été étudiée en vue de l'identification avec la cétone fusible à 37° obtenue dans la déshydratation de la butylhydrobenzoïne par SO⁴H² concentré. J'ai d'abord préparé le diphénylhéxanol par l'action de l'iodure de butylmagnésium sur l'aldéhyde diphénylacétique, puis j'ai oxydé cet alcool par le mélange chromique.

a) *Diphényl (1.1.) hexanol (2)*.



Dans un ballon contenant de l'iodure de butylmagnésium préparé avec 4 gr. de magnésium et 34 gr. d'iodure de butyle, on laisse tomber très lentement 25 gr. d'aldéhyde diphénylacétique. La réaction est très vive et on la termine par un court chauffage au bain-marie. On décompose le magnésien et on épuise à l'éther. L'éther séché et évaporé abandonne un liquide jaune, huileux, ne cristalli-

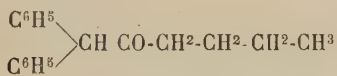
sant pas spontanément. Ce liquide rectifié dans le vide laisse un assez fort résidu. La partie distillée cristallise peu à peu par refroidissement, fortement imprégnée d'huile ; on la sèche sur une assiette et les cristaux, recueillis le lendemain, sont purifiés dans l'alcool méthylique à 60°. Le produit obtenu bien cristallisé, est fusible à 58°-59° au bain sulfurique, à 61° sur le mercure : il est très soluble dans l'alcool et le benzène surtout à l'ébullition.

Analyse :

Substance.....	0.446
CO ²	0.360
H ² O.....	0.0885

Soit, en centièmes :	Trouvé :	Calculé pour C ¹⁸ H ²² O.
C.....	84.65	85.04
H.....	8.48	8.66

b) *Diphényl (1.1) hexanone (2)*.



P.M. = 252

On ajoute peu à peu 5 gr. d'anhydride chromique dissout dans son poids d'eau dans une solution de 12 gr. de diphénylhexanol dans 120 c.c. d'acide acétique pur : l'opération est achevée par une heure d'ébullition à reflux. La solution, versée dans un grand excès d'eau, est épuisée à l'éther, et le résidu de l'évaporation de l'éther est rectifié par distillation dans le vide ; le distillat ne cristallise pas spontanément ; pour obtenir la cétone cristallisée, on doit la régénérer de sa semicarbazone.

Semicarbazone de la diphénylhexanone. — On mé-

lange à la température ordinaire une solution de 5 gr. de cétone impure dans l'alcool à 95° et une solution de 3 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et de 2 gr. 50 d'acétate de sodium dans 6 cc. d'eau ; la solution rendue limpide par addition d'alcool à 95°, laisse cristalliser rapidement une semicarbazone en longues aiguilles ; après plusieurs cristallisations dans l'alcool éthylique, cette semicarbazone fond à 159°.

Elle est soluble dans l'alcool bouillant : 100 c.c. d'alcool à 80° dissolvent 14 gr. 30 à l'ébullition, et seulement 0 gr. 70 à 15°.

Analyse :

Substance	0.209
N. Volume.....	24 c.c. 8
T. (eau).....	48°
T. ambiante.....	22°
H.....	760 mm.

Nº. 13.35 : Calculé pour $C^{19}H^{23}N^3O$: 13.59

Hydrolyse. — Cette semicarbazone, chauffée à reflux avec de l'acide sulfurique au 1/5, donne une huile incolore que l'on enlève à l'éther. L'éther neutralisé, lavé et séché, laisse après évaporation un résidu, qui cristallise lentement. Au bout de 2 ou 3 jours, on sèche les cristaux sur une assiette et on les fait cristalliser dans l'alcool à 60°. Ces cristaux sont fusibles à 37°.

La diphenylhexanone ainsi obtenue est extrêmement soluble à chaud dans tous les solvants usuels. Elle est soluble à froid dans l'alcool à 90° et le benzène.

Oxime de la diphenylhexanone. — Une solution de 1 gr. 50 de chlorhydrate d'hydroxylamine dans l'alcool à

80°, alcalinisée légèrement par la soude, est chauffée au bain-marie à reflux pendant plusieurs heures avec 1 gr. 50 de diphénylhéxanone; l'opération terminée, on additionne d'une centaine de c.c. d'eau et on extrait à l'éther. Le résidu de l'évaporation de l'éther cristallise rapidement et donne un produit qui, purifié par l'alcool, fond à 80°. Cette oxime est très soluble dans l'alcool chaud, assez soluble à froid.

§ 3. — Étude de la déshydratation par l'acide sulfurique dilué et par l'acide oxalique cristallisé à chaud.

J'ai étudié successivement l'action de ces deux acides, sur la butylhydrobenzoïne. Soit avec l'acide sulfurique au 1/4 dont l'action est très lente et demande un très long chauffage, soit avec l'acide sulfurique au 1/3 qui semble altérer les produits de la réaction, je n'ai pu obtenir que des rendements médiocres. Je me bornerai donc à décrire l'action de l'acide oxalique cristallisé à chaud qui donne de bien meilleurs résultats. Je dois cependant dire que, par l'acide sulfurique au 1/4 j'ai obtenu, bien qu'en quantité extrêmement faible, un produit fournissant la même semicarbazone fusible à 153° que celle obtenue avec le produit de la déshydratation par l'acide oxalique, comme on le verra ci-dessous, ainsi qu'une petite quantité de butyldésoxybenzoïne.

A. — Action de l'acide oxalique cristallisé.

Dans un ballon contenant 200 gr. d'acide oxalique fondu dans son eau de cristallisation, on introduit 40 gr. de butylhydrobenzoïne pur et on remet le tout sur le feu en chauffant assez fort pour que la masse soit bien agitée; le chauffage doit être prolongé 6 à 7 heures; à ce moment le glycol est entièrement transformé en huile peu colorée surnageant la liqueur acide. Après refroidissement, la masse cristallisée imprégnée d'huile est traitée par un grand excès d'eau et épuisée plusieurs fois à l'éther. Les éthers après avoir été soigneusement neutralisés sont évaporés et laissent un résidu huileux jaune, peu odorant et ne cristallisant pas (Rendement 32 gr.)

Distillée dans le vide, cette huile passe presque totalement entre 195° et 202° sous 15 mm.; une grande partie passe entre 200° et 202° le résidu est assez important.

La portion 200°-202°, abandonnée à la température ordinaire, laisse cristalliser au bout de quelques jours des cristaux volumineux que l'on sépare; l'huile résiduelle traitée par la semicarbazide fournit rapidement une semicarbazone.

a) — Examen de la partie cristallisée.

Les cristaux séparés de l'huile, sont séchés complètement et purifiés par cristallisation dans l'alcool éthylique. On obtient un produit fusible à 64° qui est facilement identifié avec la butyldésoxybenzoïne obtenue synthétiquement; le point de fusion d'un mélange de ces deux corps reste fixe.

b) — *Examen de la partie liquide.*

Semicarbazone. — J'ai traité l'huile résiduelle par la semicarbazide : une solution de 12 gr. d'huile dans l'alcool à 95°, additionnée de 6 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et de 5 gr. d'acétate de sodium dans le moins d'eau possible, est abandonnée à cristallisation ; on obtient le lendemain des cristaux qui, séchés sur assiette, fondent complètement avant 150° avec ramollissement vers 120° et fusion très lente de la masse. Les cristallisations dans l'alcool ne purifient pas le produit ; une seule cristallisation dans 5 parties de benzène fournit des cristaux fusibles très nettement à 153°.

Cette semicarbazone est soluble dans l'alcool à 80° bouillant (1 gr. dans 4 c.c. 7), très peu soluble à froid.

Dosage d'azote. (DUMAS).

Substance.....	0.4575
N. Volume.....	19 cc.2
H.....	756 mm.
T. (eau).....	21°
T. ambiante.....	23°

N. % : 13.76 calculé pour $C^{13}H^{23}N^3O$: 13.59

Hydrolyse. Isolement de la diphenylbutylacétaldéhyde.

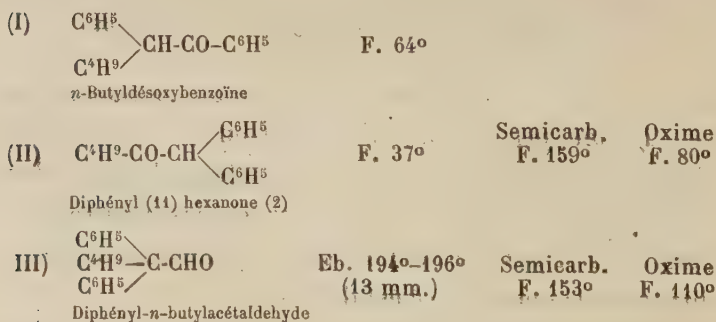
— Traitée par l'acide sulfurique au 1/4 pendant une heure, cette semicarbazone fournit une huile qui, enlevée par l'éther et rectifiée dans le vide, passe entre 194 et 196° sous 13 mm. : c'est un liquide très visqueux peu coloré dont la densité à 0° est de 1.060.

Oxime de la diphenylbutylacétaldéhyde. — On a préparé son oxime suivant la méthode ordinaire.

On chauffe au bain-marie à reflux, pendant au moins 10 heures, 2 gr. d'huile avec une solution alcoolique de 2 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous dans 20 c.c. d'alcool et légèrement alcalinisée par la soude. L'opération terminée, on verse dans 100 c.c. d'eau et on épuise soigneusement à l'éther; l'éther évaporé laisse un résidu huileux, qui cristallise lentement.

On le purifie dans l'alcool à 60° où il cristallise en fines aiguilles, très solubles dans l'alcool bouillant, moins solubles dans l'alcool froid, fusibles à 110°

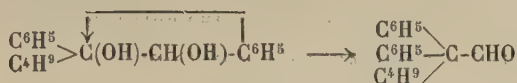
J'ai considéré cette oxime et cette semicarbazone comme correspondant à la diphenylbutylacétaldéhyde, mais, ici également comme dans le cas de la propylhydrobenzoïne, je n'ai pas pu, jusqu'à présent, déterminer d'une façon exacte la nature de ce produit. Ici également la semicarbazone permet de déduire la formule brute de ce composé $C^{18}H^{20}O$. Ainsi que je l'ai déjà exposé précédemment, il n'y a que trois schémas qui répondent à un produit aldéhydique ou cétonique de formule $C^{18}H^{20}O$.



On voit que seule la troisième formule peut être attribuée

au composé $C^{18}H^{20}O$, puisque les deux premières appartiennent à deux corps bien identifiés d'après leur mode d'obtention synthétique.

Le produit de déshydratation du diphenylbutylglycol par l'acide oxalique cristallisé à chaud est donc constitué par une petite quantité de butyldésoxybenzoïne et en grande partie par de l'aldéhyde diphenylbutylacétique.



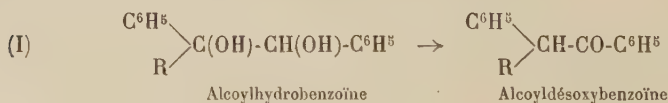
(Laboratoire de M. Tiffeneau. Hop. Boucicaut).

CONCLUSIONS

Les deux nouvelles alcoylhydrobenzoïnes que j'ai préparées, la *n. propylhydrobenzoïne* et la *n. butylhydrobenzoïne*, se comportent d'une façon générale, vis-à-vis des agents déshydratants acides, de la même manière que les alcoylhydrobenzoïnes déjà connues et notamment l'éthylhydrobenzoïne.

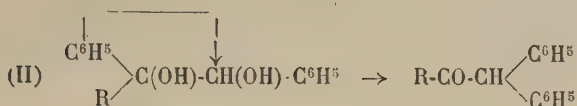
Cette action est, comme on le sait, nettement différente suivant que les agents employés sont des acides concentrés ou dilués.

1° Avec l'*acide sulfurique concentré*, on obtient, comme avec l'éthylhydrobenzoïne, deux cétones formées en proportions variables; l'une, qui dans le cas du dérivé butylé se trouve en quantité prépondérante, résulte d'une simple isomérisation sans transposition,



l'autre, qui dans le cas du dérivé propylé se forme en quantité à peu près équivalente, résulte d'une transposition semipinacolique avec migration du phényle voisin de l'oxhydryle tertiaire, c'est-à-dire avec persistance de

l'oxygène de cet oxhydryle et élimination de l'oxhydryle secondaire.



Je rappellerai que, dans les mêmes conditions, la méthylhydrobenzoïne et l'isopropylhydrobenzoïne ne donnent qu'un seul produit de déshydratation non transposé, la méthyldésoxybenzoïne ou l'isopropyldésoxybenzoïne. Cette différence de comportement qui tient à la nature de l'oxygène résistant, secondaire dans le cas de l'obtention des alcoyldésoxybenzoïnes, tertiaire dans l'autre, ne saurait être expliquée par une différence dans la capacité de saturation de l'oxygène tertiaire dépendant de la chaîne substituée (Meerwein). Jusqu'ici aucune explication rationnelle ne saurait être proposée pour expliquer ces différences.

2° Avec les acides dilués ou moins concentrés (sulfurique et oxalique), on obtient comme produit unique ou prépondérant une alcoyldiphénylacétaldéhyde résultant d'une transposition semihydrobenzoïnique avec migration du phényle voisin de l'oxhydryle secondaire, c'est-à-dire avec persistance de l'oxygène de cet oxhydryle alors que l'oxhydryle tertiaire est éliminé.



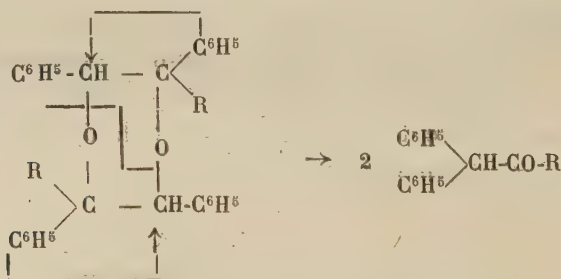
Comme produit accessoire, on obtient, soit la cétone transposée déjà décrite ci-dessus (cas de la propylhydro-

benzoïne) soit une alcoyldésoxybenzoïne (cas de la butylhydrobenzoïne). La formation de ces produits qu'on n'observe pas avec les alcoylhydrobenzoïnes inférieures doit être attribuée à l'emploi d'agents déshydratants acides un peu plus concentrés, alors que pour les homologues inférieurs l'acide sulfurique au cinquième ou au quart s'est toujours montré suffisant.

En définitive, l'action différente des acides dilués et concentrés pourrait s'expliquer, ainsi que le propose M^{lle} Lévy (1), par une différence de mécanisme intermédiaire.

Dans le cas des acides dilués, il y aurait, suivant le mécanisme simple proposé par M. Tiffeneau, élimination de l'oxhydryle tertiaire le moins stable et persistance de l'oxhydryle de l'oxygène secondaire avec migration du phényle voisin (III).

Dans le cas des acides concentrés, il y aurait formation d'oxydes diéthyléniques dont la rupture se produirait suivant un processus inverse :



Cette réaction serait donc bimoléculaire, tandis que la précédente serait monomoléculaire.

(1) Mlle J. Lévy. Thèse Faculté des Sciences, juin 1921.

*
* *

Les corps nouveaux que j'ai préparés et décrits dans ce travail sont :

Le diphényl (1.2.) pentanediol (1.2.).

La semicarbazone de la diphényl (1.2.) pentanone (1).

Le diphényl (1.1.) pentanone (2), sa semicarbazone et son oxime.

Le diphényl (2.2.) pentanal (1), sa semicarbazone et son oxime.

Le diphényl (1.1.) pentanol (2).

Le triphényl (1.1.2.) pentanol (1).

Le diphényl (1.2.) hexanediol (1.2.).

La diphényl (1.2.) hexanone (1).

La diphényl (1.1.) hexanone (2), sa semicarbazone et son oxime.

Le diphényl (2.2.) hexanal (1), sa semicarbazone et son oxime.

Le diphényl (1.1.) hexanol (2).

Le triphényl (1.1.2.) hexanol (1).

Vu :

Le Président de la thèse,
BÉHAL

Vu :

Le Doyen de la Faculté,
H. GAUTIER

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
APPELL

